

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-045724

(43)Date of publication of application : 16.02.1999

(51)Int.Cl.

H01M 6/16

H01M 10/40

(21)Application number : 09-203225

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1997

(72)Inventor : KUSUMOTO YASUYUKI

YOSHIMURA SEIJI

NOMA TOSHIYUKI

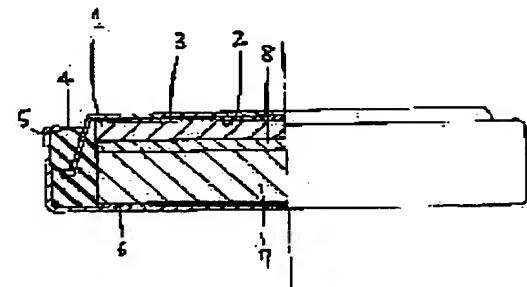
NISHIO KOJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To restrain self-discharge and improve a storage characteristic, by providing a positive electrode, a negative electrode made of lithium or material which can store and discharge lithium, and a nonaqueous electrolyte which consists of an organic solvent containing a specific amount of dioxolane, \square -pyrrolidone, etc., and solute.

SOLUTION: By storing a positive electrode 7 made of MnO_2 , etc., a negative electrode 1 made of lithium or graphite which can store and discharge lithium, and a separator 8 impregnated with a nonaqueous electrolyte between them in a negative electrode can 3, positive electrode can 5, and an insulating packing 4 through a negative electrode current collector 2 and a positive electrode current collector 6, a nonaqueous electrolytic battery is provided. The electrolyte is composed of an organic solvent such as ethylene carbonate containing more than 10 wt.% of dioxolane and solute such as $LiPF_6$. By adding 0.01-30.0% of an additive such as \square -pyrrolidone, \square -pyrrolidone, imidazoline, succinimide, maleimide, and derivative of them, a storage characteristic is improved.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-45724

(43)公開日 平成11年(1999)2月16日

(51)Int.Cl.⁶

H 01 M 6/16
10/40

識別記号

F I

H 01 M 6/16
10/40

A
A

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-203225

(22)出願日 平成9年(1997)7月29日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 樺本 靖幸

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 吉村 精司

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 安富 耕二 (外1名)

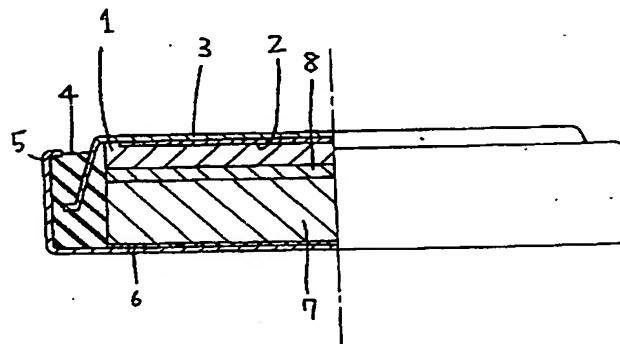
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液電池

(57)【要約】

【課題】 非水系電解液電池の自己放電を少なくし、保存特性を向上させる。

【解決手段】 ジオキソランを有機溶媒に対して10重量%以上含有した非水系電解液に、 α -ピロリドン、 β -ピロリドン、イミダゾリドン、スクシンイミド、マレイミド及びこれらの誘導体の中の1種を添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極と、リチウムまたはリチウムの吸蔵放出の可能な負極材料からなる負極と、ジオキソランを含有する有機溶媒と溶質とかなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、前記ジオキソランが、前記有機溶媒に対して10重量%以上含有されており、前記有機溶媒が、 α -ピロリドン、 β -ピロリドン、イミダゾリドン、スクシンイミド、マレイミド及びそれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を含有することを特徴とする非水系電解液電池。

【請求項2】 前記添加剤が、 α -ピロリドン、 β -ピロリドン、イミダゾリドン及びそれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

【請求項3】 前記添加剤が、イミダゾリドン及びその誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤であることを特徴とする請求項2記載の非水系電解液電池。

【請求項4】 前記添加剤の添加量が、前記有機溶媒に対して0.01重量%から30.0重量%の範囲であることを特徴とする請求項1記載の非水系電解液電池。

【請求項5】 前記添加剤の添加量が、前記有機溶媒に対して0.1重量%から20.0重量%の範囲であることを特徴とする請求項4記載の非水系電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、負極活物質としてリチウムを用いた非水系電解液電池、即ちリチウム電池の保存特性の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 負極活物質として例えればリチウムを用いるリチウム電池は、高エネルギー密度電池として注目されており、活発な研究が行われている。

【0003】 一般にこの種電池では、非水系電解液を構成する溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン等の単独、二成分あるいは三成分混合物が使用されている。そして、この中に溶解される溶質として、 LiPF_6 、 LiB_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_3)_2\text{SO}_3$ 等を列挙することができる。

【0004】 ところで、ジオキソラン単独、若しくはジオキソランを含有する二成分あるいは三成分混合溶媒、及び溶質からなる非水系電解液は、有機溶媒とリチウムを活物質とする負極が化学的な反応を起こすため、保存後の電池容量が低下する問題がある。従って、保存時の自己放電を抑制することは、この種電池の実用化において重要な課題となっている。

【0005】 例えば、特開昭49-108525号公報に開示されたように、保存特性を向上させるべく、電解液にピリジンを添加する方法があるが、この方法においても、ジオキソランを含有する有機溶媒を用いた電池の場合、まだ十分な特性が得られておらず、改良の余地がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこの種電池を保存した場合の自己放電を抑制し、保存特性を向上させる優れた非水系電解液を提案するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、正極と、リチウムまたはリチウムの吸蔵放出の可能な負極材料からなる負極と、ジオキソランを含有する有機溶媒と溶質とかなる非水系電解液とを備えた非水系電解液電池において、前記ジオキソランが、前記有機溶媒に対して10重量%以上含有されており、前記有機溶媒が、 α -ピロリドン、 β -ピロリドン、イミダゾリドン、スクシンイミド、マレイミド及びそれらの誘導体からなる群から選ばれた少なくとも1種の添加剤を含有することを特徴とするものである。この理由は、ジオキソランを10重量%以上含有した有機溶媒に、添加剤としての α -ピロリドン、 β -ピロリドン、イミダゾリドン、スクシンイミド、マレイミド及びそれらの誘導体の1種を添加した非水系電解液を用いると、特定量のジオキソランの存在のもとで、この添加剤がリチウムと反応し、良質な被膜を負極上に形成する。この被膜が、リチウムと溶媒との直接接触を抑制するので、リチウムと電解液との接触を因とする非水系電解液の分解を抑制すると考えられる。この様にして、電池の保存特性を向上させることが可能となる。

【0008】 ここで、化1に、 α -ピロリドンの構造式を示す。

【0009】

【化1】



【0010】 化2に、 β -ピロリドンの構造式を示す。

【0011】

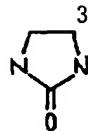
【化2】



【0012】 化3に、イミダゾリドンの構造式を示す。

【0013】

【化3】



【0014】化4に、スクシンイミドの構造式を示す。

【0015】

【化4】



【0016】化5に、マレイミドの構造式を示す。

【0017】

【化5】



【0018】上記添加剤において、 α -ピロリドンの誘導体とは、 α -ピロリドンの炭素原子に結合した少なくとも一つの水素原子を、 $-\text{CH}_3$ (メチル基)、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (エチル基)、若しくはハロゲン原子 (フッ素F、塩素Cl) で置換したものである。また、 β -ピロリドンの誘導体、イミダゾリドンの誘導体、スクシンイミドの誘導体、マレイミドの誘導体とは、同様に、各化合物を構成する炭素原子に結合した少なくとも一つの水素原子を、 $-\text{CH}_3$ (メチル基)、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ (エチル基)、若しくはハロゲン原子 (フッ素F、塩素Cl) で置換したものである。

【0019】前記添加剤の中でも、 α -ピロリドン、 β -ピロリドン及びイミダゾリドン及びこれらの誘導体が、負極上に最適な被膜を形成し易い若しくは負極上に吸着し易いと考えられ、好ましい。この理由は、化1～化3で表される構造が、リチウムに近づきやすく、反応しやすい構造を持っているからである、若しくは各構造の電子分布が、リチウム金属と反応しやすい形態を有しているからである、と推定される。そしてこの中でも、イミダゾリドン及びこの誘導体においては、自己放電率が一層抑制可能となる。

【0020】そして、前記添加剤の添加量としては、前記有機溶媒の重量に対して0.01重量%以上30.0重量%以下、特に好ましくは0.1重量%から20.0重量%の範囲とするのが好ましく、この種非水系電解液電池の保存後の放電容量の低下を抑制するという観点から好適である。

【0021】この種電池の溶質としては、 LiPF_6 、 LiB_F_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0022】この種電池の溶媒としては、ジオキソラン単独若しくは、ジオキソランを10重量%以上含有し、ここにエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチル

カーボネート、スルホラン、テトラヒドロフランを添加した混合物を使用することが可能である。

【0023】この種電池の正極としては、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブを少なくとも一種含む金属酸化物を使用することができるが、これに限定されるものではない。

【0024】この種電池の負極としては、電気化学的にリチウムイオンを吸収及び放出することが可能な物質、又は金属リチウムを電極材料とするものが例示される。

10 電気化学的にリチウムイオンを吸収及び放出することが可能な物質としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体等の炭素材料、及びリチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-錫合金、リチウム-タリウム合金、リチウム-鉛合金、リチウム-ビスマス合金等のリチウム合金が例示される。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施例につき詳述する。

20 20 (実験1) 図1に、本発明の一実施例としての扁平形非水系電解液電池の半断面図を示す。リチウム金属からなる負極1は負極集電体2の内面に圧着されており、この負極集電体2はフェライト系ステンレス鋼(SUS430)からなる断面コ字状の負極缶3の内底面に固定されている。上記負極缶3の周端はポリプロピレン製の絶縁パッキング4の内部に固定されており、絶縁パッキング4の外周にはステンレスからなり上記負極缶3とは反対方向に断面コ字状をなす正極缶5が固定されている。この正極缶5の内底面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内面には正極7が固定されている。この正極7と前記負極1との間には、本発明の要点である非水系電解液が含浸されたセパレータ8が介装されている。

30 30 【0026】ところで、前記正極7は、温度400℃で熱処理した二酸化マンガンを活物質として用いている。前記熱処理は、350～430℃の温度範囲で変更することができる。この二酸化マンガンと、導電剤としてのカーボン粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを、それぞれ85:10:5の重量比で混合する。次に、この混合物を加圧成形した後、300℃で乾燥処理して、正極7を作製した。この乾燥処理は、250～350℃の温度範囲で設定、変更が可能である。

40 40 【0027】一方、前記負極1は、リチウム圧延板を所定寸法に打ち抜くことにより作製したものである。

【0028】そして、電解液としてプロピレンカーボネート(PC)とジオキソラン(DOXL)の混合有機溶媒(重量比で10:0、95:5、9:1、5:5、0:10の5種類)に、溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1モル/1の割合で溶解したものの、添加剤としての α -ピロリドンを混合有機溶媒の重量に対して1.0重量%

の割合で添加して、非水系電解液を得る。この非水系電解液を用いて、外径20.0mm、厚み2.5mmの電池A1～A5を作製した。

(実験2) 前記実験1において使用した α -ピロリドンに代えて、添加剤として β -ピロリドンを使用したこと以外は同様にして、電池B1～B5を作製した。

(実験3) 前記実験1において使用した α -ピロリドンに代えて、添加剤としてイミダゾリドンを使用したこと以外は同様にして、電池C1～C5を作製した。

(実験4) 前記実験1において使用した α -ピロリドンに代えて、添加剤としてスクシンイミドを使用したこと以外は同様にして、電池D1～D5を作製した。

(実験5) 前記実験1において使用した α -ピロリドン *

*に代えて、添加剤としてマレイミドを使用したこと以外は同様にして、電池E1～E5を作製した。

(実験6) 前記実験1において α -ピロリドン等を添加しない電解液を使用して同様の電池を作製し、これを電池X1～X5とした。

【0029】これらの電池A1～A5、B1～B5、C1～C5、D1～D5、E1～E5及びX1～X5を用い、各電池の保存特性を比較した。この実験条件は、各電池を作製し60°Cで2ヶ月保存した後、実際に電池を放電させ保存前の容量と比較して、その差を保存前の容量に対する百分率として自己放電率(%)を定めた。この結果を、表1に示す。

【0030】

【表1】

溶媒混合重量比 P C : D O X L		1 0 : 0	9 5 : 5	9 : 1	5 : 5	0 : 1 0
添 加 剤	α -ピロリドン	A1 9.0	A2 8.0	A3 4.5	A4 3.4	A5 3.1
	β -ピロリドン	B1 9.1	B2 8.1	B3 4.5	B4 3.4	B5 3.2
	イミダゾリドン	C1 9.0	C2 8.0	C3 4.1	C4 3.0	C5 2.7
	スクシンイミド	D1 8.9	D2 8.0	D3 5.1	D4 4.0	D5 3.8
	マレイミド	E1 9.0	E2 8.1	E3 5.3	E4 4.2	E5 4.0
なし		X1 9.0	X2 9.5	X3 10.2	X4 11.4	X5 12.5

【0031】この表1より、本発明電池A3～A5、B3～B5、C3～C5、D3～D5及びE3～E5は、比較電池A1、A2、B1、B2、C1、C2、D1、D2、E1、E2及びX1～X5に比して、自己放電率が小さく保存時の電池容量の低下が抑えられ、自己放電が抑制されていることがわかる。

(実験7) 前記実験1の電池A4、電池C4及び電池E4と同様の構成を有する電池を作製し、非水系電解液に添加する α -ピロリドン、イミダゾリドン、マレイミドの添加量を変化させ、保存後の電池の放電容量を比較した。こ 40

の実験条件は各電池を作製後、60°Cで2ヶ月保存し、電池の放電容量(mAh)を実測した。

【0032】この結果を、表2に示す。表2は、非水系電解液重量に対する α -ピロリドン、イミダゾリドン、マレイミドの添加量と自己放電率(%)の関係を示したものである。尚、この自己放電率の算出は、前記実験1～6と同じである。

【0033】

【表2】

添加量 (重量%)	自己放電率(%)		
	α -ピロリドン	イミダゾリドン	マレイミド
0	11.0	11.0	11.0
0.01	7.3	7.2	7.4
0.1	6.0	6.0	6.0
1	3.4	3.0	4.2
5	3.0	2.6	4.0
10	4.0	3.8	4.6
20	6.0	5.9	6.1
30	7.4	7.2	7.3

【0034】この結果より、 α -ピロリドン、イミダゾリドン、マレイミドの添加量として、有機溶媒の重量に対して、0.01重量%から30.0重量%の範囲で添加効果が認められ、保存後の電池容量の低下を抑制している。この添加量として、添加量0.1重量%から20.0重量%の範囲が、保存後の電池の放電容量を低下させないという観点から、好ましい。

【0035】尚、実験7では α -ピロリドン、イミダゾリドン、マレイミドの添加量を変化させているが、他の添加物、即ち前記添加物の誘導体や、 β -ピロリドン、スクシンイミドを用いた電池であっても同様の傾向が観察される。

【0036】上記各実施例においては、非水系電解液に溶解させる溶質としてトリフルオロメタンスルホン酸リチウムLiCF₃SO₃を示したが、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、Li(N(C₂F₅SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₃)₂、LiAsF₆を使用できるのはいうまでもない。また、有機溶媒としてプロピレンカーボネートとジオキソランの混合溶媒を例示したが、ジオキソランを10重量%以上含有し、ここにブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、テトラヒドロフランを添加した混合物を使用することが可能である。

【0037】

【発明の効果】上述した如く、非水系電解液に、添加剤である α -ピロリドン、 β -ピロリドン、イミダゾリドン、スクシンイミド、マレイミド及びこれらの誘導体の内の少なくとも1種を添加することにより、この種電池の保存特性を向上させることができる。そして、特に、前記添加剤としては、 α -ピロリドン、 β -ピロリドン、イミダゾリドンの内の1種が適しており、この中でもイミダゾリドンが特に適している。更に、添加剤の添加量について言えば、前記有機溶媒の重量に対して0.01重量%から30.0重量%の範囲が適し、特に0.1重量%から20.0重量%の範囲とすれば、電池の保存特性を顕著に向かう。その工業的価値は極めて大きい。

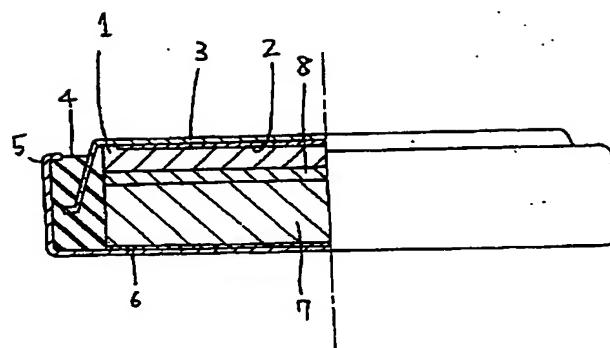
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明電池の半断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 負極集電体
- 3 負極缶
- 4 絶縁パッキング
- 5 正極缶
- 6 正極集電体
- 7 正極
- 8 セパレータ

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内